

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1036 U.S. PTO
09/940628
08/29/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 4月27日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-133213

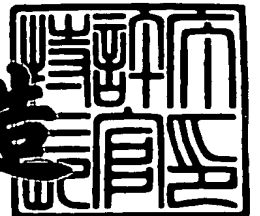
出 願 人
Applicant(s):

石川島播磨重工業株式会社

2001年 7月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3064818

【書類名】 特許願

【整理番号】 P6299

【提出日】 平成13年 4月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/06

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区豊洲3丁目2番16号 石川島播磨重工業株式会社 東京エンジニアリングセンター 技術開発本部内

【氏名】 駒木 秀明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区豊洲3丁目2番16号 石川島播磨重工業株式会社 東京エンジニアリングセンター 技術開発本部内

【氏名】 松井 邦雄

【特許出願人】

【識別番号】 000000099

【氏名又は名称】 石川島播磨重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097515

【住所又は居所】 東京都港区芝4丁目15番6号ハラビル2 アサ国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀田 実

【選任した代理人】

【識別番号】 100099667

【弁理士】

【氏名又は名称】 武政 善昭

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027018

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0011326

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 改質方法および改質器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一端から燃料、水および空気からなる混合ガス（2）を取り入れ他端から水素を含有する改質ガス（4）を放出する改質体（6）を二以上直列に連結し、

前記各改質体の上流側に酸素雰囲気下で部分酸化を行う第一触媒（8 a）を充填し、下流側に改質を行う第二触媒（8 b）を充填し、

各改質体の一端に前記混合ガスをそれぞれ直接供給し、最下流の改質体の他端から改質ガスを放出する、ことを特徴とする改質方法。

【請求項 2】 前記第一触媒（8 a）と前記第二触媒（8 b）は、部分酸化反応および改質反応を促進する機能を有する同一の触媒を使用する、ことを特徴とする請求項 1 に記載の改質方法。

【請求項 3】 前記改質体（6）を二以上直列に連結した改質管（1 0）と、該改質管を内部に収めた改質器筐体（1 2）と、を備え、

改質管と改質器筐体との間に形成される空間（1 4）へ外部から高温の昇温ガス（1 6）を導入して、前記第一触媒（8 a）および前記第二触媒（8 b）を改質体外側から昇温した後に、各改質体に混合ガス（2）を供給して改質を行う、ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の改質方法。

【請求項 4】 前記各改質体（6）の一端に高温の昇温ガス（1 6）をそれぞれ直接供給し、最下流の改質体の他端からこれを放出し、前記第一触媒（8 a）および前記第二触媒（8 b）を改質体内側から昇温した後に、各改質体に混合ガス（2）を供給して改質を行う、ことを特徴とする請求項 1 乃至 3 に記載の改質方法。

【請求項 5】 燃料、水および空気からなる混合ガス（2）を供給する混合ガス供給管（1 8）と、

前記混合ガスを水素を含有する改質ガス（4）に転換する改質管（1 0）と、を備え、

該改質管は、一端から混合ガス（2）を取り入れ他端から水素を含有する改質

ガス（４）を放出する改質体（６）を二以上直列に連結したものであり、

該各改質体には、上流側に酸素雰囲気下で部分酸化を行う第一触媒（８ a）が充填され、下流側に改質を行う第二触媒（８ b）が充填されており、

前記混合ガス供給管には、各改質体へ混合ガスをそれぞれ直接供給するガス供給手段（２０）が備えられている、ことを特徴とする改質器。

【請求項 6】 前記ガス供給手段（２０）は、前記改質管（１０）の下流側の一端および側面の少なくとも一部を覆い、改質管との間に混合ガス（２）の流路となる周方向の間隙（２２）を形成する外筒（２４）であり、

前記改質管の側面には、前記間隙から各改質体に混合ガスをそれぞれ供給する流入口（２６）が設けられ、

該流入口は、各改質体に供給する混合ガスの流量を調整する可変機構（２８ a，２８ b）または抵抗要素（３２ a，３２ b）を備える、ことを特徴とする請求項 5 に記載の改質器。

【請求項 7】 前記ガス供給手段（２０）は、前記改質管（１０）の下流側の一端から少なくとも一の改質体の内部を貫通する内部に前記混合ガス（２）を流す中空管からなる貫通管（３４）からなり、

該貫通管には、各改質体に混合ガスをそれぞれ供給する導入口（３６ a，３６ b）が設けられ、

該導入口は、各改質体に導入する混合ガスの流量を調整する可変機構（２８ a，２８ b）または抵抗要素（３２ a，３２ b）を備える、ことを特徴とする請求項 5 に記載の改質器。

【請求項 8】 前記改質管（１０）を内部に収めた改質器筐体（１２）と、

該改質器筐体と前記改質管との間に形成される空間（１４）へ外部から高温の昇温ガス（１６）を導入する第一昇温ガス管（３８ a）とを備える、ことを特徴とする請求項 5 乃至 7 に記載の改質器。

【請求項 9】 前記混合ガス供給管（１８）には、外部から高温の昇温ガス（１６）を導入する第二昇温ガス管（３８ b）が連結されている、ことを特徴とする請求項 5 乃至 8 に記載の改質器。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】

本発明は、改質方法および改質器、より詳細には、燃料電池など高純度の水素を燃料とする産業において、炭化水素系燃料、アルコール系燃料などを改質し、早期に高純度の水素ガスを取り出す改質方法およびその方法を実施するための小型化が可能でメンテナンス性に優れた改質器に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

燃料電池で発電を行う場合、燃料電池に使用される水素は、主としてブタンやプロパン等の炭化水素系燃料、メタノール等のアルコール系燃料等を出発原料として触媒を充填した改質器で燃料ガス、水蒸気および空気からなる混合ガスの改質を行い生成される。

【 0 0 0 3 】

ここで、改質反応は比較的高温下で進行し、また吸熱反応であるため、従来の改質器の使用の際にはまず蒸発器で混合ガスを十分に熱し、その保有熱により触媒を昇温したり、触媒を外部から昇温することによって昇温することによって改質反応を促進していた。

【 0 0 0 4 】

近年ではその他に、混合ガスの一部を改質器の上流側に備えた部分酸化反応を行う触媒（以下「部分酸化触媒」という。）で部分酸化させ、その反応熱を利用して内部から改質反応を行う触媒（以下「改質触媒」という。）等を昇温し改質反応を促進させる、いわゆるオートサーマル方式による内部加熱が広く用いられている。

【 0 0 0 5 】

ここで、部分酸化触媒および改質触媒が充填された改質器にその一端から混合ガスを注入し、混合ガスを部分酸化触媒および改質触媒と接触させることによって他端から改質ガスを放出させようとする、部分酸化触媒に近い上流側の改質触媒のみが過度に加熱される一方、部分酸化触媒から遠い下流側の改質触媒の昇温が遅れる。そのため改質触媒の温度分布に偏りが生じ、改質触媒全体が昇温す

るまでには相当の時間を要し、改質器を迅速に起動することができなかった。

【0006】

また温度分布の不均一による部分的な改質触媒の過度の加熱は、シンタリングなどの触媒劣化を招来する原因ともなっていた。

【0007】

そこで近年、部分酸化触媒および改質触媒を多段式に充填し、改質触媒の昇温の均一化を図った改質器の改質方式が発案され、一般的に使用されるに至っている。かかる改質方式は図4に模式的に示す直列式と図5に模式的に示す並列式とに代表される。

【0008】

直列式の改質器では、上流側に部分酸化触媒を充填し、下流側に改質触媒を充填した改質体を多段階（図4では3段階）に配し、改質器の一端からメタノール等の燃料蒸気、水蒸気および多少の空気からなる混合ガスを注入し、他端から改質ガスを取り出す。ここで、二段目以降の改質体には混合ガスの部分酸化反応を促進させるため外部から空気が供給される。直列式ではこの部分酸化反応の反応熱を利用したオートサーマル方式により各段の改質触媒の昇温が図られるとともに、混合ガスと改質触媒との接触経路を長くとることができるため高改質率を期待できるといった利点がある。

【0009】

一方、並列式の改質器では、直列式と同様に部分酸化触媒と改質触媒を多段階（図5では3段階）に配するとともに各段を相互に遮断し、各段へメタノール等の燃料蒸気、水蒸気および十分な空気からなる混合ガスを供給し、各段ごとに改質ガスを取り出す。この並列式でもオートサーマル方式の利用により各段の改質触媒の昇温を均一に図ることができるとともに、改質器内部から混合ガスを各段に分配するだけであるため構造の簡易化が可能となるといった利点がある。また、何らかの理由によって部分的に改質触媒等に劣化が生じた場合には各段ごとの交換が比較的容易に行えるという利点も備えている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記直列式および並列式の改質器にも以下のような問題点が存在していた。

【 0 0 1 1 】

直列式の改質器では、外部から二段目以降の各段の改質体に空気を供給する必要があるためその配管が複雑化するとともに、配管のためのスペースも必要となっていた。また、外部から供給された空気は隣接する改質体の間の小空間で混合ガスと十分に混合された上で改質体へ供給される必要があるが、この小空間は通常は狭小であり、その混合が不十分となることが多かった。その結果、部分酸化反応および改質反応にムラが生じるなど反応が適切に行われなかったことがあった。

【 0 0 1 2 】

一方、並列式の改質器では、メタノール等の燃料蒸気、水蒸気および空気を十分に予混合したうえで各改質体に送ることができるため、直列式の改質器のような問題は生じないが、混合ガスが改質触媒と接触する経路が短いため、特に改質触媒の担持ムラや担体の流配不均一などがあると必要な改質率が得られないことがあった。

【 0 0 1 3 】

燃料電池自動車などに改質器を使用する場合、高純度の水素を早期に燃料電池のスタックに供給することによって発電し、迅速に機関を始動する要望が大きい。また、その小型化も必要不可欠となる。

【 0 0 1 4 】

しかしながら従来オートサーマル方式を採用した直列式および並列式の改質器では、上述のように装置の小型化および高改質率の達成の両立が困難であった。

【 0 0 1 5 】

本発明は、かかる種々の問題点を解決すべく創案されたものである。すなわち本発明の改質器は、改質器の始動後早期に改質触媒を均一に昇温し、高改質率の改質ガスを生成可能な改質方法を提供することおよび小型化が可能でメンテナンス性に優れた改質器を提供することを目的とする。

【 0 0 1 6 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため本発明は、一端から燃料、水および空気からなる混合ガス（２）を取り入れ他端から水素を含有する改質ガス（４）を放出する改質体（６）を二以上直列に連結し、前記各改質体の上流側に酸素雰囲気下で部分酸化を行う第一触媒（８ a）を充填し、下流側に改質を行う第二触媒（８ b）を充填し、各改質体の一端に前記混合ガスをそれぞれ直接供給し、最下流の改質体の他端から改質ガスを放出する、ことを特徴とする改質方法を提供する。

【0017】

上記本発明の改質方法によれば、各改質体において前述のオートサーマル方式による内部加熱を行うことによって、各改質体中の第二触媒を短時間で均一に昇温し、始動から早期に高純度の水素ガスを含む改質ガスを生成することができるとともに、混合ガスが第二触媒と接触する経路を長くすることができるため改質率も向上する。

【0018】

ここで前記第一触媒（８ a）と前記第二触媒（８ b）は、部分酸化反応および改質反応を促進する機能を有する同一の触媒を使用する、こともできる。

【0019】

現在使用されているオートサーマル方式の改質器では、上流側に充填される酸化反応を促進する触媒と、下流側に充填される改質反応を促進する触媒は異なるものを用いるのが一般的である。しかしながら、触媒の種類によっては部分酸化反応および改質反応を促進する機能を併有するものもある。かかる触媒を採用する場合には改質体内にその触媒を全体に充填し、オートサーマル方式による触媒の昇温を行い、始動から極めて早期に改質反応の促進を図ることができる。

【0020】

また本発明は、前記改質体（６）を二以上直列に連結した改質管（１０）と、該改質管を内部に収めた改質器筐体（１２）と、を備え、改質管と改質器筐体との間に形成される空間（１４）へ外部から高温の昇温ガス（１６）を導入して、前記第一触媒（８ a）および前記第二触媒（８ b）を改質体外側から昇温した後、各改質体に混合ガス（２）を供給して改質を行う、ことを特徴とする改質方

法も提供する。

【 0 0 2 1 】

さらに本発明は、前記各改質体（6）の一端に高温の昇温ガス（16）をそれぞれ直接供給し、最下流の改質体の他端からこれを放出し、前記第一触媒（8a）および前記第二触媒（8b）を改質体内側から昇温した後に、各改質体に混合ガス（2）を供給して改質を行う、ことを特徴とする改質方法も提供する。

【 0 0 2 2 】

改質器で混合ガスの改質を効果的に行うためには改質を行う触媒を十分に昇温しておくことが必要とされる。上記改質方法によれば、外部に設けた燃焼器などで加熱された高温の昇温ガスを用いて第一触媒および第二触媒を外側および／または内側から予め均一かつ十分に昇温し、その後昇温ガスの供給を止め、混合ガスを供給するため混合ガスの供給後直ちに効率的に改質反応を行うことができる。すなわち、始動から短時間のうちに改質反応を促進できるとともに燃費の面においても有利である。

【 0 0 2 3 】

また本発明は、燃料、水および空気からなる混合ガス（2）を供給する混合ガス供給管（18）と、前記混合ガスを水素を含有する改質ガス（4）に転換する改質管（10）と、を備え、該改質管は、一端から混合ガス（2）を取り入れ他端から水素を含有する改質ガス（4）を放出する改質体（6）を二以上直列に連結したものであり、該各改質体には、上流側に酸素雰囲気下で部分酸化を行う第一触媒（8a）が充填され、下流側に改質を行う第二触媒（8b）が充填されており、前記混合ガス供給管には、各改質体へ混合ガスをそれぞれ直接供給するガス供給手段（20）が備えられている、ことを特徴とする改質器を提供する。

【 0 0 2 4 】

改質体を直列に連結し、各改質体に直接十分に予混合された混合ガスを供給してやることによって、各改質体ごとにオートサーマル方式を利用した第二触媒の早期の昇温を図ることができる。また、上流側の改質体に供給された混合ガスは下流側の改質体中をも通過して最下流の改質体の他端から放出されるため、第二触媒と接触する経路が長くなり、改質率の向上が図られる。さらに、直列式の改

質管と比べて外部から配管を導入する必要ないため構造が簡素化され装置の小型化を図ることも可能となる。

【 0 0 2 5 】

なお、改質管を1ユニットとして用い、改質器に必要とされる出力に応じて改質管の本数を増減することもできる。また、ユニットごとに混合ガスを均等に分配可能となるため、触媒中を流れる混合ガスの偏りを防ぎ、改質反応を促進することができる。さらに各ユニットごとの改質管の交換も可能であるためメンテナンス性も向上する。

【 0 0 2 6 】

ここで前記ガス供給手段(20)は、前記改質管(10)の下流側の一端および側面の少なくとも一部を覆い、改質管との間に混合ガス(2)の流路となる周方向の間隙(22)を形成する外筒(24)であり、前記改質管の側面には、前記間隙から各改質体に混合ガスをそれぞれ供給する流入口(26)が設けられ、該流入口は、各改質体に供給する混合ガスの流量を調整する可変機構(28a, 28b)または抵抗要素(32a, 32b)を備える、ことによって各改質体に混合ガスを供給することも好ましい。

【 0 0 2 7 】

改質管の側面を覆うように外筒を設け、この外筒と改質管との間の間隙を混合ガスの流路として利用することで各改質体に混合ガスを供給する配管を不要とし、改質器の簡素化および小型化を図ることができる。また、かかる外筒により改質体から外部への放熱を抑制することもできる。

【 0 0 2 8 】

なお改質管に流入口を設け、そこに可変機構または抵抗要素を備えてやるのは、改質管に混合ガスを供給する流入口を単に設けただけでは各改質体に混合ガスを適当に分配した上で供給することはできないためである。すなわち、供給される混合ガスは圧力損失が少ない流路に流れ込もうとするため、単に流入口を設けただけでは混合ガスのほとんどが最下流側の改質体に供給されてしまうからである。流入口に備えられた可変機構等は、混合ガスに適当な圧力損失(負荷)を与え、各改質体に供給する混合ガスの分配を可能とする。

【 0 0 2 9 】

また、前記ガス供給手段（20）は、前記改質管（10）の下流側の一端から少なくとも一の改質体の内部を貫通する内部に前記混合ガス（2）を流す中空管からなる貫通管（34）からなり、該貫通管には、各改質体に混合ガスをそれぞれ供給する導入口（36a, 36b）が設けられ、該導入口は、各改質体に導入する混合ガスの流量を調整する可変機構（28a, 28b）または抵抗要素（32a, 32b）を備える、ことによって各改質体に混合ガスを適当に供給してやってもよい。

【 0 0 3 0 】

前記外筒の代わりに貫通管を用いて改質管の内部から各改質体に混合ガスを供給してやることでもできる。なお、導入口に可変機構または抵抗要素を備えるのは上述と同様の理由によるものである。ここで、可変機構には流量制御弁、抵抗要素にはオリフィスなどを使用することができる。

【 0 0 3 1 】

さらに、前記改質管（10）を内部に収めた改質器筐体（12）と、該改質器筐体と前記改質管との間に形成される空間（14）へ外部から高温の昇温ガス（16）を導入する第一昇温ガス管（38a）とを備え、改質体を外側から昇温した後に混合ガスを供給してやることや、前記混合ガス供給管（18）に、外部から高温の昇温ガス（16）を導入する第二昇温ガス管（38b）を連結し、改質体を内部から昇温した後に混合ガスを供給してやることも好ましい。

【 0 0 3 2 】

燃焼器等で加熱した高温の昇温ガスを改質器筐体と改質管との間の空間に導入し、好ましくは改質管に向けて噴射することによって改質管や触媒を外側から昇温し、または、混合ガス供給管を通じて昇温ガスを各改質体に供給することによって触媒等を内部から予め十分に昇温した後に昇温ガスの導入をやめ、混合ガスを導入することによって始動から早期にかつ効率的に改質反応を行うことができる。

【 0 0 3 3 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の好ましい実施形態を図面を参照して説明する。なお、各図において共通する部分には同一の符号を付し、重複した説明を省略する。

【 0 0 3 4 】

本発明は、主として燃料電池用の水素供給源として自動車等に搭載して使用することを目的とした燃料ガス、水蒸気および空気からなる混合ガスを水素に転換するための改質器である。以下、今後供給の安定化や価格の低廉化が期待されるメタノールを燃料として用いた水素製造に本発明の改質器を適用した場合について説明する。

【 0 0 3 5 】

図 2 は、本発明の改質器を用いた改質装置の第一の実施形態を示す構成図である。

【 0 0 3 6 】

本実施形態の改質装置 1 は、大きく分けて蒸発器 3 9、改質器 4 0、CO 除去器 4 2 および燃焼器 4 4 とからなる。ここで改質器 4 0 および CO 除去器 4 2 は立方体のケーシング 4 6 内に分割して配置されている。また改質器 4 0 と CO 除去器 4 2 との間には、改質器 4 0 から CO 除去器 4 2 へと改質ガス 4 を送るためにその一部に連絡口 4 8 が設けられている。

【 0 0 3 7 】

CO 除去器 4 2 からは改質器 4 0 で改質反応により生成された改質ガス 4 から一酸化炭素が除去された水素リッチな改質ガス（精製ガス 5 0）を改質装置本体の外部に設けられた燃料電池（図示せず）へ供給する水素ガス供給ライン 5 2 がのびている。

【 0 0 3 8 】

蒸発器 3 9 には外部から改質燃料となるメタノールを供給するメタノール供給管 3 9 a と水および空気を供給する水・空気供給管 3 9 b が備えられている。

【 0 0 3 9 】

メタノール、水および空気は、蒸発器 3 9 において混合された上で、例えば燃焼熱を利用した熱源によって加熱され、約 1 8 0 ～ 2 3 0 ℃ 程度の高温の混合ガス 2 となって混合ガス供給管 1 8 へと圧送される。

【 0 0 4 0 】

混合ガス供給管 1 8 は改質器 4 0 内部へと通じ、改質器内部において分岐している。各分岐の経路および端部にはネジが切られたガス供給口 5 4 が設けられ、各ガス供給口には、一端から混合ガス 2 を取り入れ他端から水素を含有する改質ガス 4 を放出する改質体 6 を 3 つ（各改質体を下方より「下段改質体 6 a」、「中段改質体 6 b」、「上段改質体 6 c」と呼ぶ）直列に連結した改質管 1 0 が複数螺合され取り付けられている。

【 0 0 4 1 】

なお、個々の改質管 1 0 はネジによりガス供給口 5 4 から取り外し自在であり、各々が独立して交換可能である。また、3 つの改質体 6 a, 6 b, 6 c の連結は各改質体の下端の開口の外周に設けたネジ山を、上端の開口の内周に設けたネジ溝と螺合することによって行う。これにより、改質管単位または改質体単位でこれを交換することが可能となりメンテナンス性も向上する。

【 0 0 4 2 】

各改質体の内部には混合ガス 2 の上流側となる下方に酸素雰囲気下で部分酸化を行う第一触媒（以下「部分酸化触媒 8 a」という。）が、下流側となる上方に改質を行う第二触媒（以下「改質触媒 8 b」という。）が充填されている。従って、各改質体の上流側では部分酸化反応が、下流側では改質反応が行われることになる。ここで、部分酸化触媒および改質触媒をハニカム構造の触媒体として配置することもできる。

【 0 0 4 3 】

なお、部分酸化触媒 8 a にはパラジウム、改質触媒 8 b には銅亜鉛など異なる触媒を使用するのが一般的であるが、例えば耐熱銅亜鉛のように部分酸化反応および改質反応を促進する機能を有する触媒を使用することにより部分酸化触媒および改質触媒を同一のものとすることもできる。

【 0 0 4 4 】

下段改質体 6 a 全体、中段改質体 6 b 全体および上段改質体 6 c 下端、すなわち改質管 1 0 の下流側の一端および側面の下方約 3 分の 2 は、図 2 に示すように外筒 2 4 によって覆われている。外筒 2 4 は下端をガス供給口 5 4 に接続しその

上端を改質管 1 0 の側面との間で閉じている。改質管 1 0 と外筒 2 4 の重なる部分は同心の二重管をなしており、改質管 1 0 の側面との間に混合ガス 2 の流路となる周方向の間隙 2 2 を形成している。

【 0 0 4 5 】

外筒 2 4 に覆われた中段改質体 6 b の下端および上段改質体 6 c の下端が位置する改質管 1 0 の側面には、間隙 2 2 から混合ガス 2 を中段改質体 6 b に供給する流入口 2 6 a と上段改質体 6 c に供給する流入口 2 6 b が設けられ、この流入口 2 6 a, 2 6 b には流入口の径を調整可能な流量制御弁からなる可変機構 2 8 a, 2 8 b が備えられている。可変機構 2 8 a, 2 8 b は中段改質体 6 b および上段改質体 6 c に供給する混合ガス 2 の流量を調整する。なお、下段改質体 6 a への混合ガス 2 の供給は下段改質体 6 a の下端の開口から行われる。

【 0 0 4 6 】

また、各改質体の下端の開口には焼結板 5 6 が設けられている。ここで焼結板 5 6 には多数の微細孔があるため、気体である混合ガス 2 はこの微細孔を通り改質体中へ偏りなく均一に流れ込む。

【 0 0 4 7 】

次に供給される混合ガス 2 の流れに沿って本実施形態の改質装置の特徴について説明する。

【 0 0 4 8 】

混合ガス供給管 1 8 を通りガス供給口 5 4 へ向けて圧送された混合ガス 2 の一部は、図 2 の矢印 α に示すように改質管 1 0 の下端から下段改質体 6 a へ供給され、残りは矢印 β に示すように間隙 2 2 を通り流入口 2 6 a, 2 6 b を通じて中段改質体 6 b および上段改質体 6 c へ供給される。

【 0 0 4 9 】

各改質体へ送られた混合ガス 2 の一部は、上流側に充填された部分酸化触媒 8 a と接触し、部分酸化反応 ($\text{CH}_3\text{OH} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 + 45.3 \text{ Kcal}$) を行うことにより反応熱を発生し、残りの混合ガスや下流側に隣接する改質触媒 8 b を改質反応に適した温度にまで直接的に加熱する (オートサーマル方式)。昇温した残りの混合ガス 2 は下流側の改質触媒 8 b の活性面と接触する

ことによって改質反応を行い改質ガス4を生成する。

【0050】

なお改質反応 ($\text{CH}_3\text{OH} = \text{CO} + 2\text{H}_2 - 21.7 \text{ Kcal}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 3\text{H}_2 - 11.9 \text{ Kcal}$) は吸熱反応であるため、この吸熱分の熱量も部分酸化反応による反応熱によって補われる。

【0051】

図2の矢印 α により示す下段改質体6aへ進入した混合ガス2は、部分酸化反応および改質反応を行った後に中段改質体6bへ移動する。その際反応後の混合ガスは、下段改質体6aと中段改質体6bとの間に形成された小空間58において中段改質体6bの下端に位置する流入口26aから供給された混合ガス2(β)と混合される。

【0052】

中段改質体6bにおいても同様に部分酸化反応と改質反応が行われ、反応後の混合ガスは上段改質体6cへ移動する。この際も同様に流入口28bから混合ガス2が供給され、中段改質体6bと上段改質体6cとの間に形成された小空間58において混合が行われる。

【0053】

上段改質体6cにおいても同様に部分酸化反応と改質反応が行われ、その後、上段改質体6cの上端の開口から水素リッチな改質ガス4が放出される。

【0054】

すなわち、下段改質体6aの下端から供給された混合ガス2(α)は、3段(下・中・上段)の改質体で、流入口26aから供給された混合ガス2(β)は、2段(中・上段)の改質体で、流入口26bから供給された混合ガス2は1段(上段)の改質体で改質反応を行うため、全体としては混合ガス2が改質触媒8bと接触する経路が長くなり、従来の並列式の改質器と比して改質率が向上する。

【0055】

また、各改質体でオートサーマル方式による内部加熱を多段式に行うことによって、改質装置の起動後の比較的早期に改質触媒8bを温度分布の偏りなく均一に昇温することができる。

【 0 0 5 6 】

さらに、メタノール蒸気、水蒸気および空気を蒸発器 3 9 において十分に予混合した混合ガス 2 を各改質体に供給するため、直列式の改質器のように混合ガスと空気との不十分混合の問題も生じない。加えて、外部から空気を導入する配管等も必要なく、内部から混合ガス 2 を各改質体に分配するだけであるため改質器 4 0 の構造を簡素化することができる。

【 0 0 5 7 】

なお、流入口 2 6 a, 2 6 b には改質体 6 b, 6 c へ流入する混合ガス 2 の流量を調整する流量調整弁からなる可変機構 2 8 a, 2 8 b が設けられ、この流量調整弁には外部動力によって開閉する絞り（図示せず）が備えられている。この絞りを調整することで各改質体に供給する混合ガス 2 の流量を調整することができる。また、可変機構 2 8 a, 2 8 b を用いる代わりにオリフィスなどの抵抗要素 3 2 a, 3 2 b を使用することも可能である。

【 0 0 5 8 】

また本実施形態の改質装置 1 には、改質器筐体 1 2 と改質管 1 0 との間の空間 1 4 へ外部から高温の昇温ガス 1 6 を導入し改質管 1 0 へ向けて噴出する第一昇温ガス管 3 8 a が備えられている。

【 0 0 5 9 】

従来の改質器では、部分酸化触媒 8 a および改質触媒 8 b からの放熱によって間接的に改質管を暖めていた。そのため改質触媒が十分に昇温し、改質器が使用可能となるには相当の時間を要し、改質装置の早期起動による水素ガスの早期供給の要望には充分に応えることができていなかった。

【 0 0 6 0 】

本実施形態の改質装置 1 によれば、燃焼器 4 4 によって空気等の気体を加熱し、高温の昇温ガス 1 6 とした上で、これを第一昇温ガス管 3 8 a を用いて改質器 4 0 内部の改質器筐体 1 2 と改質管 1 0 との間の空間 1 4 へ導入し噴出することによって、改質管 1 0 および改質触媒 8 b 等を外側から昇温するとともに改質触媒等から外部への放熱を抑えることができる。

【 0 0 6 1 】

すなわち、予め改質管 1 0 や改質触媒 8 b を暖機（予熱）しておくことで、改質器 4 0 の始動後早期に高改質率の改質ガス 4 を生成することが可能となる。なお、各改質体への混合ガス 2 の供給は、暖機が完了し昇温ガス 1 6 の導入・噴出をやめた後に行う。また、昇温ガス 1 6 を用いる代わりに電熱線等を改質管 1 0 の周囲に設けることによって改質管 1 0 や改質触媒 8 b 等を予熱することも可能である。

【 0 0 6 2 】

改質管 1 0 で改質反応を行い水素リッチな改質ガス 4 となった混合ガスは、改質管 1 0 の上端より抜け出て改質器筐体 1 2 内部の空間 1 4 に充填し、その後連絡口 4 8 を通じて改質器 4 0 に隣接して設けられた CO 除去器 4 2 に送られる。

【 0 0 6 3 】

CO 除去器 4 2 では、改質後の混合ガス（改質ガス 4）に多く混入している一酸化炭素（CO）の除去が行われる。これは、一酸化炭素が燃料電池の燃料極に供給されると、燃料極の触媒活性点に水素と競合的に吸着し、燃料電池内の電極触媒を被毒させ、電極反応を阻害し発電性能を低下させるためこれを防止するためである。

【 0 0 6 4 】

CO 除去器 4 2 には CO 除去触媒 6 0 が充填されており、ここでは改質器 4 0 から送られた改質ガス 4 から CO シフト反応（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）や CO 選択酸化反応（ $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ）が起こり被毒物質である一酸化炭素の除去が行われる。

【 0 0 6 5 】

CO 除去器 4 2 で一酸化炭素が十分に除去された改質ガス 4 は精製ガス 5 0 となり、CO 除去器 4 2 の最下流部分に設けられた精製ガス出口 6 2 より流れ出て、水素ガス供給ライン 5 2 を通じて燃料電池の水素極（アノード：図示せず）に供給され発電に用いられる。

【 0 0 6 6 】

図 3 に第二の実施形態の改質装置を示す。本実施形態の改質装置 3 のうち、後述の貫通管（ガス供給手段）および第二昇温ガス管以外の部分は、第一の実施形

態の改質装置 1 と同様であるため説明を省略する。

【 0 0 6 7 】

混合ガス供給管 1 8 は、第一の実施形態と同様に下・中・上段の 3 段の改質体 (6 a , 6 b , 6 c) から構成される改質管 1 0 と螺合されている。混合ガス供給管 1 8 は、改質管 1 0 の下流側の一端から下段改質体 6 a および中段改質体 6 b の内部を貫通する中空管からなる貫通管 3 4 を備え、貫通管 3 4 はその内部に混合ガス 2 を通す。

【 0 0 6 8 】

中段改質体 6 b の下端および上段改質体 6 c の下端に位置する部分の貫通管 3 4 の側面には、混合ガス 2 を中段改質体 6 b に供給する導入口 3 6 a と上段改質体 6 c へ供給する導入口 3 6 b が設けられている。これらの導入口には、各改質体へ供給する混合ガス 2 の流量を調整する流量制御弁からなる可変機構 2 8 a , 2 8 b が設けられている。なお、第一の実施形態の改質装置と同様に、可変機構 2 8 a , 2 8 b の代わりにオリフィスなどの抵抗要素 3 2 a , 3 2 b を使用することも可能である。

【 0 0 6 9 】

混合ガス供給管 1 8 を通り供給される混合ガス 2 の一部は、図 3 の矢印 α' に示すように改質管 1 0 の下端から下段改質体 6 a へ供給され、残りの混合ガス (β') は、貫通管 3 4 内部に流れ込む。下段改質体 6 a に供給された混合ガス 2 は前述の部分酸化反応および改質反応を行った後に中段改質体 6 b へ移動する。その際、混合ガス (α') は、導入口 3 6 a から供給される混合ガス 2 (β') と下段改質体 6 a と中段改質体 6 b との間に形成された小空間 5 8 において混合される。中段改質体 6 b 内においても同様に部分酸化反応と改質反応が行われ、反応後の混合ガスは上段改質体 6 c へ移動する。この際も同様に流入口 3 6 b から混合ガス 2 (β') が供給され、中段改質体 6 b と上段改質体 6 c との間に形成された小空間において混合が行われる。混合ガス 2 は上段改質体 6 c 内においても同様に部分酸化反応と改質反応を行った後に、上段改質体 6 c の上端の開口から水素リッチな改質ガス 4 となって放出される。

【 0 0 7 0 】

すなわち、本実施形態の改質装置 3 においても、各改質体ごとに改質触媒 8 b を温度分布の偏りなく均一に昇温することができるとともに、全体として混合ガス 2 と改質触媒 8 b とが接触する経路を長くできるため改質率が向上する。また、予混合した混合ガス 2 を各改質体に供給することができる。さらに、改質管 1 0 の外周に付帯物がないため筒状の改質管 1 0 を使用した場合に改質器筐体 1 2 の内部に配置する上で都合がよい。

【 0 0 7 1 】

なお図 3 の右方の改質管に示すように（左方は記載を省略）、必要に応じて貫通管 3 4 の内部に外部から空気を導入する空気導入管 6 4 を導き入れ、貫通管 3 4 内部において混合ガス（ β' ）と空気導入管 6 4 から導入した空気とを十分混合した上でこれを中段改質体 6 b および上段改質体 6 c に供給することもできる。混合ガス 2（ β' ）に空気を混合してやることによってその酸素濃度を調整し、中段改質体 6 b および上段改質体 6 c における部分酸化反応を促進・制御することができる。

【 0 0 7 2 】

本実施形態の改質装置 3 には、第一の実施形態の第一昇温ガス管 3 8 a の他に、燃焼器 4 4 から昇温ガス 1 6 を混合ガス供給管 1 8 に導入する第二昇温ガス管 3 8 b がのびている。なお、6 6 は開閉弁である。

【 0 0 7 3 】

第一昇温ガス管 3 8 a から改質器筐体 1 2 内部の空間 1 4 へ高温の昇温ガス 1 6 を導入し、外側から改質管 1 0 および改質触媒 8 b を昇温するとともに、混合ガス供給管 1 8 を利用して昇温ガス 1 6 を改質管 1 0 へ導入し改質管 1 0 および改質触媒 8 b を内部から昇温する。改質触媒 8 b の予熱が終わった後に昇温ガス 1 6 の導入をやめ、混合ガス 2 を各改質体へ供給してやることにより、混合ガス 2 の供給後直ちに高改質率の改質ガス 4 を得ることができる。また、かかる予熱は改質触媒 8 b に燃料や水が結露することを防ぐ上においても好ましいものである。

【 0 0 7 4 】

なお、本発明は上述した実施例に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲

で種々変更できることは勿論である。

【 0 0 7 5 】

【発明の効果】

上述したように本発明の改質方法および改質器によれば、多段階に連結した改質体に混合ガスを供給し、各改質体ごとにオートサーマル方式による昇温を図ることによって、改質器の起動後早期に改質を行う触媒を均一に昇温し、かつ、混合ガスの改質反応の経路を全体として長くとることによって始動から早期に高改質率の改質ガスを生成することとができる。

【 0 0 7 6 】

また、着脱自在の改質管および改質体を用い、かつ、各改質体に混合ガスを供給するガス供給手段の簡素化することによって、メンテナンス性に優れ、小型化の改質器を提供することができる。

【 0 0 7 7 】

さらに好ましくは、改質器の内部へ高温の昇温ガスを導入することにより改質管や触媒等を外側および／または内側から昇温し、改質器を予め暖機（予熱）しておくことにより始動後早期に改質反応を効率よく行い、早期に高改質率の改質ガス（精製ガス）を燃料電池に供給し発電を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の改質方法の概念図である。

【図 2】 本発明の改質器を用いた改質装置の第一の実施形態を示す構成図である。

【図 3】 本発明の改質器を用いた改質装置の第二の実施形態を示す構成図である。

【図 4】 直列式の改質器の概念図である。

【図 5】 並列式の改質器の概念図である。

【符号の説明】

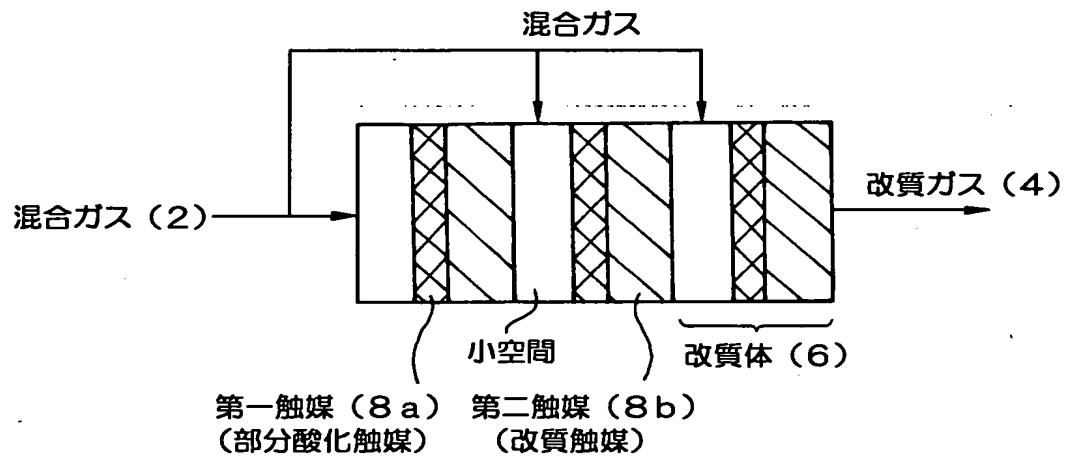
- 1, 3 改質装置
- 2 混合ガス
- 4 改質ガス

- 6 改質体
- 8 a 第一触媒（部分酸化触媒）
- 8 b 第二触媒（改質触媒）
- 1 0 改質管
- 1 2 改質器筐体
- 1 4 空間
- 1 6 昇温ガス
- 1 8 混合ガス供給管
- 2 0 ガス供給手段
- 2 2 間隙
- 2 4 外筒
- 2 6 (2 6 a, 2 6 b) 流入口
- 2 8 a, 2 8 b 可変機構
- 3 2 a, 3 2 b 抵抗要素
- 3 4 貫通管
- 3 6 a, 3 6 b 導入口
- 3 8 a 第一昇温ガス管
- 3 8 b 第二昇温ガス管
- 3 9 蒸発器
- 3 9 a メタノール供給管
- 3 9 b 水・空気供給管
- 4 0 改質器
- 4 2 CO除去器
- 4 4 燃焼器
- 4 6 ケーシング
- 4 8 連絡口
- 5 0 精製ガス
- 5 2 水素ガス供給ライン
- 5 4 ガス供給口

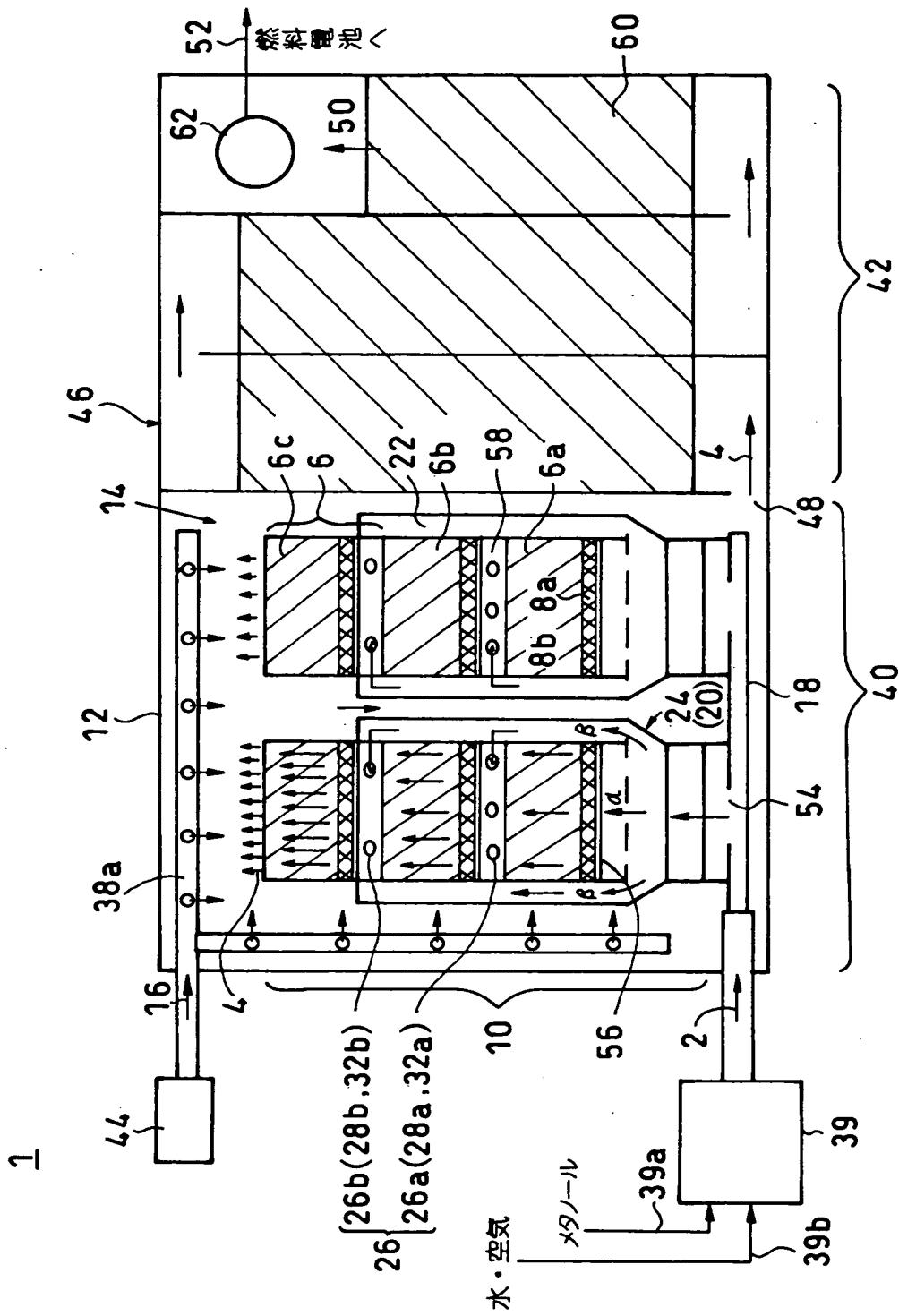
- 5 6 焼結板
- 5 8 小空間
- 6 0 C O 除去触媒
- 6 2 精製ガス出口
- 6 4 空気導入管
- 6 6 開閉弁

【書類名】 図面

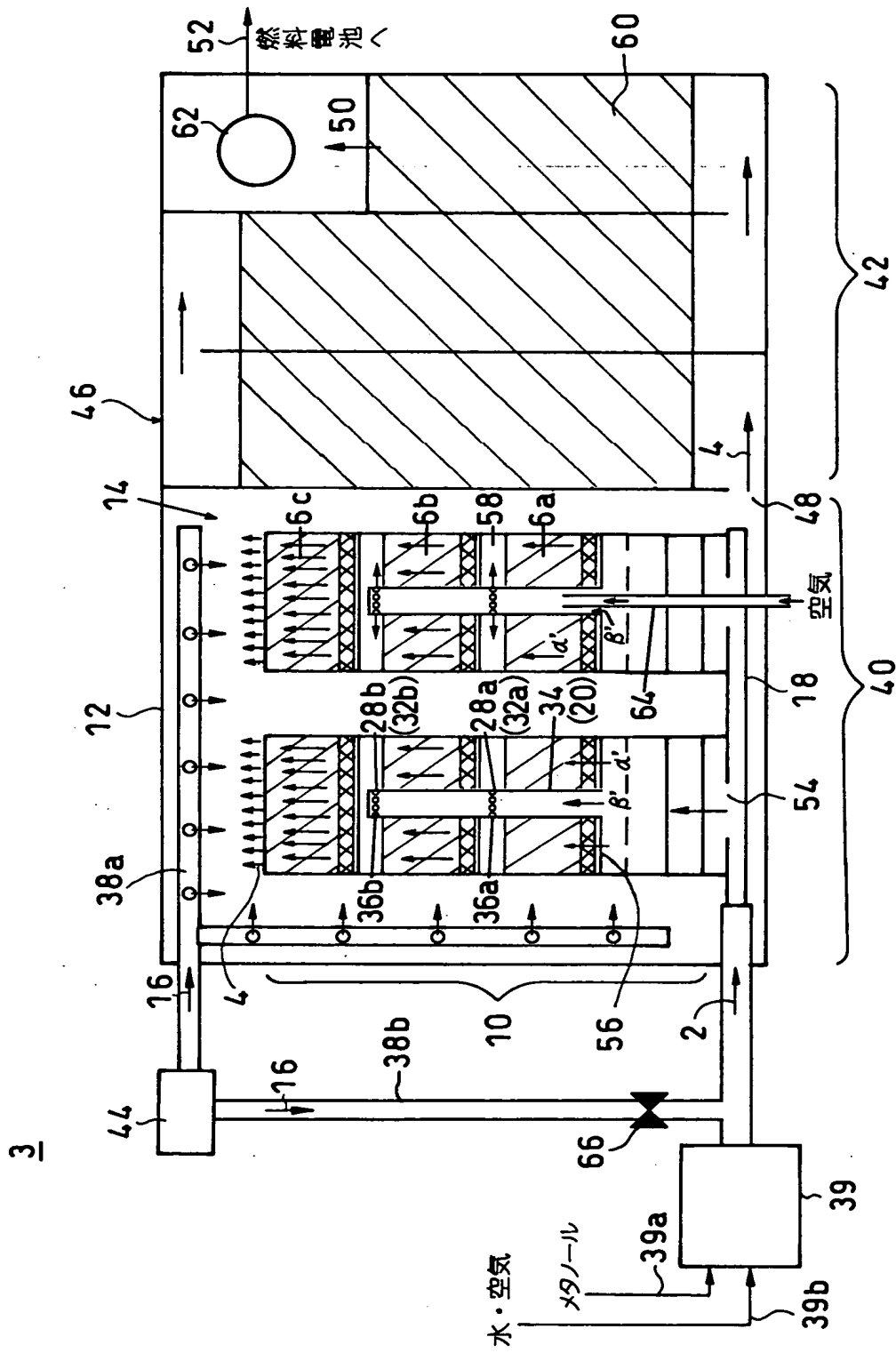
【図 1】



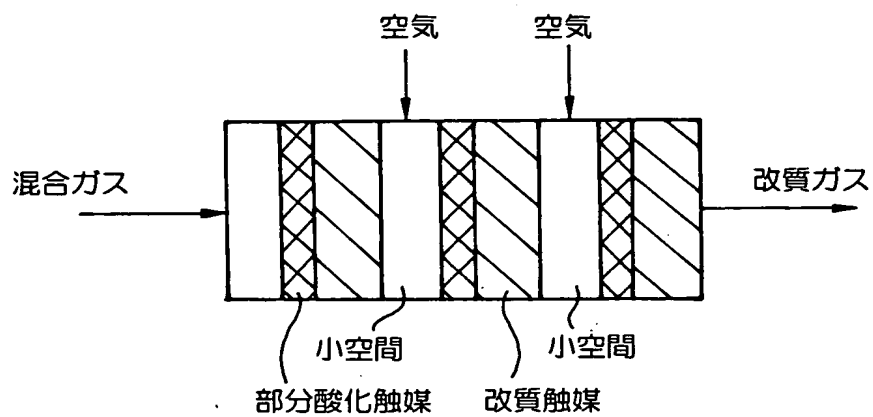
【図 2】



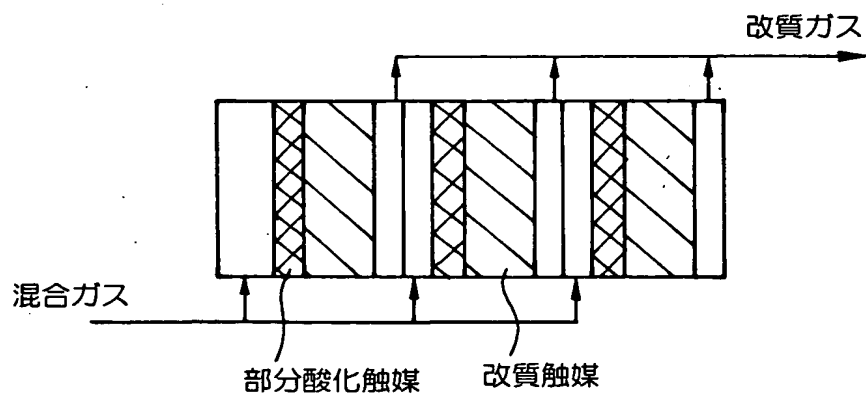
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭化水素系燃料、アルコール系燃料などを改質して高純度の水素を提供する早期起動が可能な改質方法および改質器を提供する。

【解決手段】 一端から燃料、水および空気からなる混合ガス（２）を取り入れ他端から水素を含有する改質ガス（４）を放出する改質体（６）を二以上直列に連結し、各改質体の上流側に酸素雰囲気下で部分酸化を行う第一触媒（８ a）を充填し、下流側に改質を行う第二触媒（８ b）を充填し、各改質体の一端に前記混合ガスをそれぞれ直接供給し、最下流の改質体の他端から改質ガスを放出する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0000000099]

1. 変更年月日	1990年 8月 7日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町2丁目2番1号
氏 名	石川島播磨重工業株式会社